

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-117576

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

B01D 71/26
B01D 39/16
B01D 71/82
C08J 9/00
// C08L 23:02

(21)Application number : 06-257021

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 21.10.1994

(72)Inventor : NAGO KUNIYA

(54) FINELY POROUS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous film for filtration having a good function for removing polluted particles etc., by dispersing filler particles in polyolefin, dispersing ion exchange fibers in parallel to a film surface with the fiber axes arranged in the same direction, and forming network structure comprising communication holes with specified maximum pore diameter.

CONSTITUTION: A fine porous film is composed of 15-70wt.% polyolefin, 84-20wt.% filler particles of 0.01-5.0 μ m average particle size which are dispersed in the polyolefin, and 1-10wt.% ion exchange fibers 30 μ m in diameter and of 200-2000 μ m average length. The ion exchange fibers are dispersed in the polyolefin in parallel with a film surface and in the same direction, network structure comprising communication holes the maximum diameter of which is 3.0 μ m or less is formed, porosity is 20-90%, and the polyolefin is molecular- oriented in the fiber axis direction of dispersed ion exchange fibers for formation. Polyethylene, polypropylene, etc., are used as the polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-117576

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/26		9538-4D		
39/16	C			
71/82	5 0 0	9538-4D		
C 0 8 J 9/00	C E S A			
// C 0 8 L 23: 02				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-257021

(22)出願日 平成6年(1994)10月21日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 名郷 訓也

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54)【発明の名称】 微多孔性膜

(57)【要約】

【目的】成膜性、延伸性良く得られ、連通孔の最大細孔径が小さくて汚染粒子の濾別性能に優れ、且つ溶存汚染物質についても良好な除去能を有する微多孔性膜を開発すること。

【構成】 (a) ポリオレフィン 15～70重量%

(b) 該ポリオレフィン中に分散されてなる平均粒子径が0.01～5.0 μ mの充填剤粒子 84～20重量%

(c) 繊維径が30 μ m以下であり平均繊維長さが200～2000 μ mであるイオン交換繊維 1～10重量%

とよりなる微多孔性膜であり、該イオン交換繊維は膜面に平行に且つ繊維軸を同一方向にほぼ揃えてポリオレフィン中に分散されており、最大細孔径が3.0 μ m以下の連通孔からなる網状構造を有し、空隙率が20～90%であり、且つポリオレフィンが、分散したイオン交換繊維の繊維軸方向に分子配向されてなる中空糸膜状等を好適な形態とする微多孔性膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリオレフィン 15～70重量%

(b) 該ポリオレフィン中に分散されてなる平均粒子径が0.01～5.0 μ mの充填剤粒子 84～20重量%

(c) 繊維径が30 μ m以下であり平均繊維長さが200～2000 μ mであるイオン交換繊維 1～10重量%

とよりなる微多孔性膜であり、該イオン交換繊維は膜面に平行に且つ繊維軸を同一方向にほぼ揃えてポリオレフィン中に分散されており、最大細孔径が3.0 μ m以下の連通孔からなる網状構造を有し、空隙率が20～90%であり、且つポリオレフィンが、分散したイオン交換繊維の繊維軸方向に分子配向されてなる微多孔性膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微多孔性膜、詳しくは上水中に含まれる汚染粒子や溶存汚染物質の除去能に優れた濾過用微多孔性膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギー、分離精製等の観点から微多孔性膜を用いた分離方法が急速に実用規模で用いられるようになってきた。かかる膜分離法に用いられる微多孔性膜としては数多くのものが研究され、例えば、ポリオレフィンに炭酸カルシウム等の充填剤粒子が分散され、ポリオレフィンと充填剤粒子との境界を界面剥離させて微多孔化させたものが、初期透水量や、長期使用時の透水量等の透水性能に優れたものとして提案されている。

【0003】このような微多孔性膜の用途の一つに、膜を中空糸状等に成膜したものを、浄水器の分離膜として使用する用途がある。各家庭の上水道の蛇口に中空糸膜を組込んだ浄水器は、その手軽さのために普及してきている。かかる浄水器では、この組み込まれた中空糸膜により、上水中に含有される大腸菌や一般細菌、藻、カビ、プランクトンの死骸、鉄サビ、 Al_2SO_4 、シリカ、イオウ、Mg等の汚染粒子が除去される。

【0004】ところで、前記上水等の洗浄に供する水には、上記汚染粒子の他に、 Cl^- イオン、トリハロメタン等の種々の有害物質が溶解されている。ところが、前記の中空糸膜による浄化では、こうした水中に溶解しているような汚染物質はほとんど除去できず、そのため、かかる中空糸膜により浄化した水においても、この溶存汚染物質による害、特に発ガン物質の一つであるトリハロメタンによる害が問題になっていた。

【0005】こうした背景から、こうした中空糸状等の微多孔性膜に、充填剤粒子と共に、上記各種の溶存汚染物質に対する吸着能を有する物質を含有させ、この物質の作用により、水から溶存汚染物質を除去させることが

期待されている。例えば、特開昭52-72382号公報には、上記微多孔性膜に、粒径が20 μ m以下のイオン交換樹脂粉末を含有させ、それにより不純物イオンを吸着除去することが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、イオン交換樹脂粉末は、ポリオレフィンや充填剤粒子と混合した際に凝集を起こし易く、この組成物中で分散が不均一になり易い。そして、このようにイオン交換樹脂粉末の凝集塊が存在する状態で、上記組成物を成膜し、延伸した場合、成膜時の安定性に劣り、また、延伸時に膜の切断が起こり易い。しかも、得られる膜は、イオン交換樹脂粉末の凝集塊に起因して巨大な孔（ピンホール）が発生し易く、その結果、前述した汚染粒子のうち大腸菌、一般細菌を始めとした微細なものの濾別が充分でなくなる問題があった。

【0007】従って、成膜性、延伸性良く得られ、連通孔の最大細孔径が小さくて濾別性能に優れ、且つ溶存汚染物質についても良好な除去能を有する微多孔性膜の開発が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねてきた。その結果、膜の素材組成物中に、特定の大きさのイオン交換繊維を配合させることにより、上記課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、(a) ポリオレフィン 15～70重量%

(b) 該ポリオレフィン中に分散されてなる平均粒子径が0.01～5.0 μ mの充填剤粒子 84～20重量%

(c) 繊維径が30 μ m以下であり平均繊維長さが200～2000 μ mであるイオン交換繊維 1～10重量%

とよりなる微多孔性膜であり、該イオン交換繊維は膜面に平行に且つ繊維軸を同一方向にほぼ揃えてポリオレフィン中に分散されており、最大細孔径が3.0 μ m以下の連通孔からなる網状構造を有し、空隙率が20～90%であり、且つポリオレフィンが、分散したイオン交換繊維の繊維軸方向に分子配向されてなる微多孔性膜である。

【0010】本発明において使用するポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1又はポリメチルペンテン等の α -オレフィンの単独重合体、 α -オレフィンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体及びそれらの混合物等を挙げることができる。中でも、得られる微多孔性膜の耐熱性と成形性を勘案すると、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体及びそれらの混合物が好適である。

【0011】上記の α -オレフィンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体は、一般に α -オレフィン、特にプロピレンを90重量%以上含み、他の共重合可能なモノマーを10重量%以下含む共重合体が好適である。また、上記共重合可能なモノマーも特に限定されず、公知のものを使用出来るが、一般には、炭素原子数2~8の α -オレフィン、特にエチレン、及びブテンが好適である。

【0012】本発明において使用される充填剤粒子は、無機充填剤粒子及び合成樹脂充填剤粒子のいずれであっても良い。ポリオレフィンの溶融成形条件下、例えばポリオレフィンの融点プラス100℃の温度において実質的に安定でポリオレフィンと反応しないものが好ましい。また、ポリオレフィンと混合した場合凝集を起さず、均一に分散するものであることが好適である。これらの充填剤粒子は、延伸工程に於いてポリオレフィンと分散した充填剤粒子との界面に剥離を生じさせて微細な連通孔を形成させるために使用される。

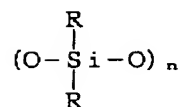
【0013】ここで、無機充填剤粒子は、上記の機能を発揮するものであれば特に限定されず使用し得るが、特に周期律表第IIA族、第IIIA族及び第IVB族よりなる群から選ばれた1種の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、又は硫酸塩からなるものが好適である。これらの無機充填剤粒子は種々の合成樹脂の充填剤として公知なものが特に限定されず用いうるが、一般に好適に使用されるものを例示すると次の通りである。例えば、周期律表第IIA族の金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属であり、第IIIA族の金属としてはホウ素、アルミニウム、バリウム等の金属であり、また第IVB族の金属としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属であり、IVA族の金属としてはケイ素等の金属が好適である。これらの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、又は硫酸塩は特に限定されず用いうる。特に好適に使用される充填材をより具体的に例示すれば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；及びそれらの塩基性炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、タルク等のケイ酸塩等である。

【0014】上記の無機充填剤粒子はシリコーンオイルで表面処理されていることが好ましい。このようにシリコーンオイルで表面処理することにより、該無機充填剤粒子のポリオレフィンへの分散性や該無機充填剤粒子を含有するポリオレフィンの成形性、延伸性が向上し、より優れた分離、透水性能を有する微多孔性膜が得られる。表面処理剤として使用するシリコーンオイルとは、以下の一般式で表示されポリジアルキルシロキサンであ

る。

【0015】

【化1】



【0016】Rが炭素数1~25の置換、又は非置換のアルキル基、アルケニル基、フェニル基又は水素原子からなる流動状物である。

【0017】シリコーンオイルの平均分子量は何ら制限されるものではないが、一般には1,000~100,000が好適に用いられる。平均分子量が1,000以下になると、溶融ベレット化する際に揮発して飛散し、また、100,000以上では表面処理の均一性に劣る場合がある。

【0018】上記シリコーンオイル表面処理剤の使用量は特に限定されないが、延伸時のポリオレフィンと無機充填剤粒子との界面剥離性や成形時のガスの発生の可能性等を勘案すれば、一般には無機充填剤粒子に対して0.5~5重量%が好ましい。

【0019】表面処理の方法としては、スーパーミキサー中に所定量の無機充填剤粒子とシリコーンオイルを投入し、1000~2000rpm、2~5分間高速攪拌した後、190~210℃で2~4時間熱処理すればよい。

【0020】一方、本発明において用いる合成樹脂充填剤粒子は、前記の機能を発揮するものであれば、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の別なく公知の合成樹脂充填剤粒子が使用可能である。成形時における該合成樹脂充填剤粒子の軟化や分解によるガス発生を勘案すれば、こうした合成樹脂充填剤粒子は、軟化温度又は分解温度がポリオレフィンの成形温度以上であるのが好ましい。

【0021】本発明に於いて好適に使用し得る合成樹脂粒子の素材樹脂を具体的に例示すると、例えば、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド；ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体等のフッ素系樹脂；ポリイミド；シリコーン樹脂；フェノール樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；或いはスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等とジビニルベンゼン等の架橋剤との共重合体が好適である。中でもポリオレフィンとの界面剥離性が良好であり、延伸により容易に多孔質化することができるとい理由から、本発明ではシリコーン樹脂が好適に用いられる。

【0022】以上の充填剤粒子の平均粒子径は、ポリオレフィンへの分散性やポリオレフィンの膜への成形性、あるいは粒子間の凝集を防いだり、一定のろ過速度を保つことを勘案すると、0.01~5.0 μm であることが必要である。好適な微多孔膜を得るための充填剤粒子

5

の平均粒子径は、 $0.03 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これらの充填剤粒子の粒子径分布は狭いほど均一な細孔が得られるために好ましい。一般には粒子径分布を分散で表わした場合、分散が1.5以下、さらに好ましくは0.1以下であることが好適である。また、その形状はどのような形状であっても良いが、通常は、長径と短径の比が1~2の範囲の球形又は楕円形であることが、径の均一な細孔が得られるために好ましい。上記の比は、さらに1~1.5の範囲であることが好ましい。

【0023】本発明では、以上のポリオレフィン、充填剤粒子の他に、さらに繊維径が $30 \mu\text{m}$ 以下であり平均繊維長さが $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ であるイオン交換繊維が配合された組成物が、微多孔性膜の素材として採用される。それにより、本発明の微多孔性膜は、このイオン交換繊維の作用により、トリハロメタン等の溶存汚染物質を良好に除去することが可能になる。そして、さらにかかるイオン交換繊維は、本質的に殺菌能を有しているため、上記微多孔性膜は、濾過膜等として使用する際において通水を停止しても、雑菌の繁殖を阻止する能力も有しており、安全衛生上からも好適に用いられる。

【0024】また、通常、繊維状の物質をポリオレフィンに混合して成形すると、加熱溶融したポリオレフィンが融体となって流動する際に、この繊維状の物質は流れ方向と同一方向にその繊維軸を向け、良好に分散する性質がある。従って、本発明の微多孔性膜では、成膜過程において押出成形等によりポリオレフィンの融体を一定の流れ方向で流動させることにより、該イオン交換繊維を凝集等を起こさず、この流動方向にその繊維軸をほぼ揃えて分散させることができる。その結果、本発明の微多孔性膜では、イオン交換繊維は、膜面に平行に且つ繊維軸を同一方向にほぼ揃えてポリオレフィン中に良好に分散したものとなり、好適な成膜性や延伸性で膜を製造することができる。そして、この凝集塊が存在せず、イオン交換繊維が上記特定の方向に繊維軸を揃えて良好に分散されていることに起因して、この微多孔性膜は、ピンホールや巨大な連通孔が存在しないものとなる。

【0025】ここで、上記イオン交換繊維は、陽イオン交換繊維、陰イオン交換繊維或いは両性イオン交換繊維のいずれもが何等制限なく使用できる。例えば、陽イオン交換繊維としては、イオン交換基として、スルホン基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の陽イオン交換基の1種以上を有し、一方、陰イオン交換繊維としては、イオン交換基として、アミノ基、置換アミノ基、第4級アンモニウム基等の1種以上を有し、いずれもスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル等とジビニルベンゼンの共重合体やセルロース繊維等を素材樹脂とするものなどが挙げられる。

【0026】イオン交換性能としては、特に制限されるものではないが、総イオン交換容量として 1.0 meq

6

$/\text{g}$ 以上、好ましくは $2.0 \sim 10.0 \text{ meq}/\text{g}$ であれば上水中のトリハロメタン等の溶存汚染物質を良好に吸着除去できる。

【0027】そして、本発明において、これらのイオン交換繊維は、繊維径が $30 \mu\text{m}$ 以下、好適には $27 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。なお、通常、このイオン交換繊維は、市販品であれば $5 \mu\text{m}$ 程度の繊維径が一般的な下限である。また、このイオン交換繊維は、平均繊維長さが $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好適には $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが必要である。このイオン交換繊維は、繊維径が $30 \mu\text{m}$ より大きい時は、成膜、延伸によって得られる微多孔性膜の孔が大きくなりすぎる場合がある。

【0028】また、上記イオン交換繊維の平均繊維長さが $200 \mu\text{m}$ より小さい時は、繊維同志の凝集が生じ始め、一方、この長さが $2000 \mu\text{m}$ より大きい時には、成形性に劣るようになり、延伸によって生成する孔の数も少なくなり膜の空隙率が低くなってしまう。

【0029】本発明において、ポリオレフィン、充填剤粒子及びイオン交換繊維の配合割合は、ポリオレフィンが15~70重量%、好ましくは15~65重量%であり、充填剤粒子が84~20重量%、好ましくは84~30重量%であり、イオン交換繊維が1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。この各成分の配合割合は、微多孔性膜の性状を特定の範囲に保ち、工業的に有利に微多孔性膜を製造するのに重要である。上記充填剤粒子の配合割合が前記の下限值より少なくなると得られる微多孔性膜の孔形成が十分でなくなり、また、逆にこの成分の配合割合が前記上限値より多くなると、膜の成形性が悪くなったり、延伸が十分に行えないなどの傾向があるので好ましくない。一方、上記イオン交換繊維の配合割合が前記下限値より少なくなると得られる微多孔性膜のトリハロメタン等の溶存汚染物質の除去能が十分でなくなり、また、逆にこの成分の配合割合が前記上限値より多くなると、膜の成形性が悪くなったり、延伸が十分に行えなくなるなどの傾向があるので好ましくない。

【0030】本発明において、上記のポリオレフィン、充填剤粒子及びイオン交換繊維とよりなる組成物で形成される膜は、延伸等により、分散したイオン交換繊維の繊維軸方向に分子配向されている。そして、このように延伸処理を施されることにより、本発明の微多孔性膜は、ポリオレフィンと、上記充填剤粒子或いはイオン交換繊維の両端部の界面が剥離して、最大細孔径が $3.0 \mu\text{m}$ 以下、好適には $1.5 \sim 0.01 \mu\text{m}$ の連通孔が膜中に網状に形成されている。なお、本発明において、上記連通孔の最大細孔径とは、メタノールバブルポイント法により測定される値である。ここで、上記イオン交換繊維は、前記の如く延伸時においてその繊維軸を膜の延伸方向に揃えて良好に分散しているため、繊維径として

30 μm に近い太めのものを用いたとしても、その両端部で生じる界面剥離で形成される太めの孔は、膜中において互いに独立して存在し、それぞれが連通することはない。従って、本発明の微多孔性膜では、上記メタノールバブルポイント法により測定される連通孔の最大細孔径が上記の如く極めて小さいものとなる。本発明において、この微多孔性膜に形成される連通孔の最大細孔径が3.0 μm を越えた場合には、濾過性能、特に上水中等の大腸菌などの微細な汚染粒子の除去性能が充分でなくなる。なお、この微多孔性膜に形成される連通孔は、通常、0.005~0.2 μm の平均孔径となっている。

【0031】また、本発明の微多孔性膜は、空隙率が20~90%、好ましくは35~80%である。この空隙率において最も透水性能や分離性能等に優れたものとなる。本発明において、以上説明した微多孔性膜の厚みは特に制限されるものではないが、一般には使用したイオン交換繊維の繊維径の2倍以上の厚みを有させるのが好ましい。通常、この厚みは50 μm ~0.5 mmの範囲から採択するのが好ましい。また、その形状も特に制限されるものではなく、使用態様に応じて例えばフィルム状等の形態でも使用できるが、分離膜として有効に機能させるためには中空糸膜として用いるのが好ましい。その場合、この中空糸膜の外径は250 μm ~5 mmの範囲とするのが好適である。

【0032】なお、膜の形状が中空糸膜の場合、膜中に分散するイオン交換繊維が揃えて向ける膜面に平行な繊維軸方向とは、中空糸の軸方向となる。中空糸の円周方向に沿ってイオン交換繊維が分散した場合、その繊維軸方向は、円周の部分部分で同一方向とならず、本発明におけるイオン交換繊維の分散の要件を満たしたものとはならない。

【0033】本発明において、上記説明した微多孔性膜は、いかなる方法により製造してもよい。通常は、

- (a) ポリオレフィン 15~70重量%
- (b) 平均粒子径が0.01~5.0 μm の充填剤粒子 84~20重量%
- (c) 繊維径が30 μm 以下であり繊維長さが200~2000 μm であるイオン交換繊維 1~10重量%

とよりなる組成物を膜に押出成形し、次いで該膜を上記押出方向に延伸する方法により製造するのが一般的である。

【0034】その際、ポリオレフィンと前記充填剤粒子及びイオン交換繊維とを多量に、かつ、均一に混合することは困難であることがあり、このような場合にはかかる混合に際して分散剤を特定量配合することが好ましい。即ち、前記ポリオレフィン成分と前記充填剤粒子及びイオン交換繊維の合計量100重量部に対して、分散剤を0.1~20重量部添加することが均一な細孔径を

有する微多孔性膜を得るために好ましい。

【0035】分散剤は種々の合成樹脂に可塑剤として添加される公知の化合物を特に限定されず用いる。一般に好適に使用される分散剤は、ポリエステル系可塑剤及びエポキシ系可塑剤であり、末端OH化ポリブタジエンも好適に使用される。これらを例示すると下記の通りである。

【0036】ポリエステル系可塑剤は、一般に炭素原子数4~8の直鎖又は芳香環を有する二塩基酸又は三塩基酸と炭素原子数2~5の直鎖状の二価アルコールをエステル化反応させたものが好適である。特に好適に使用されるものを具体的に例示すると、セバシン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸およびトリメリット酸等の二塩基酸あるいは三塩基酸と、エチレングライコール、プロピレングライコール、ブチレングライコール、ネオペンチルグリコールおよび長鎖アルキレングライコール等よりなるポリエステル化合物で、特にアジピン酸あるいはセバシン酸とプロピレングライコール、ブチレングライコール又は長鎖アルキレングライコールとよりなるポリエステル化合物が好ましく用いられる。

【0037】また、エポキシ系可塑剤は、炭素原子数8~24の一塩基性直鎖不飽和酸の二重結合をエポキシ化したものが好ましい。特に好適に使用されるものを具体的に示せばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等で、これらを単独でまたは併用して使用出来る。

【0038】さらには、重合度が500~3000、好ましくは500~1000のポリブタジエンの両末端をOH化した可塑剤も分散剤として好適に使用できる。

【0039】上記各成分の混合に際し、目的とする微多孔性膜の製造を妨げない範囲において、着色剤、滑剤、酸化防止剤、劣化防止剤、親水化剤、疎水化剤等の公知の添加剤を加えることはしばしば良好な態様である。

【0040】前記組成物は、特定の条件下に中空糸膜状物等の膜に押出成形後、該押出方向に延伸することで本発明の微多孔性膜を得ることができる。ここで、上記の組成物を中空糸膜状物に押出成形する場合、その方法は特に制限されないが、一般には公知の二重円筒型口金を備えた中空糸製造用押出機を用いて中空糸膜状物にするのが好適である。得られた膜中において、イオン交換繊維は、かかる成形時の押出方向にその繊維軸方向をほぼ揃えた状態で良好に分散している。

【0041】未延伸の膜の延伸方法は、特に制限されないが一般的には、二対のネルソンロール等の回転速度比の違いにより押出方向（中空糸膜の場合長手方向）に一軸延伸する。それにより、得られる膜は、ポリオレフィン中に分散するイオン交換繊維の繊維軸の向きと同一方向へ延伸され、ポリオレフィンが該方向に分子配向されたものとなる。この場合、その延伸倍率は、一般に2.0~8倍、好ましくは、3~7倍とするのが好ましい。なお、こうした延伸は、ポリオレフィン中に分散するイ

オン交換繊維の繊維軸方向における側面と、ポリオレフィンとの間の界面が剥離し、巨大な空隙が生じない範囲であれば、かかる押出方向への延伸後、或いは該押出方向への延伸と同時に、該延伸方向に対する垂直方向（中空糸膜の場合円周方向）にも若干施しても良い。その場合、この押出方向と垂直方向への延伸の倍率は、2.0倍未満であるのが好ましい。これらの延伸は、面積延伸倍率で1.5～10倍の範囲であるのが好ましい。延伸温度は、一般に常温以上ポリオレフィンの融点以下、特に融点より10～100℃低い温度が好ましい。

【0042】延伸することによって得られた微多孔性膜は、更に緊張下に熱処理、例えば、前記延伸の温度以上融点以下の温度で熱固定処理し、その後室温まで冷却して目的物とすることが好ましい。また、接着性を改良する目的でのコロナ放電処理や親水化処理あるいは疎水化処理による表面処理を行うことは好ましい態様である。

【0043】以上の如くの方法により製造された微多孔性膜では、ポリオレフィンが延伸により分子配向され、或いは更に熱固定されることにより、膜自体の耐熱性が顕著に向上し、また機械的強度も改善される。特に熱固定を行ったものでは、常温並びに高温時の寸法安定性も顕著に向上している。

【0044】

【発明の効果】本発明の微多孔性膜は、安定した成膜性で、かつ、延伸時の切断等のトラブルもなく、極めて良好に製造することが可能である。そして、この微多孔性膜は、良好な透水性能を有し、また、膜中にイオン交換繊維が含有されるため、上水中に溶存するトリハロメタン等の溶存汚染物質を有効に除去しうる性状にある。そうして、さらに、連通孔の最大細孔径が小さく抑えられているため、上記上水中に存在する大腸菌等の微細な汚染粒子も、良好に濾別できる性能を有す。

【0045】従って、本発明は、家庭用浄水器として使用できる他、除じん、除菌及び脱臭のためのエアフィルター；ガス分離膜；廃水処理；食品工業、電子工業、製薬工業におけるクリーンウォーター製造；医療分野における血液浄化、人工肺、透析膜等に使用でき、さらには、精密ろ過、及び限外ろ過、逆浸透膜、パーバレーション等の支持体としての用途などに好適に使用される微多孔性膜の製造方法として極めて有用である。

【0046】

【実施例】本発明を更に具体的に説明するため、以下実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例および比較例に示す中空糸膜の物性及び判定は以下の方法により測定或いは判定した値を示す。

【0047】・最大細孔径（ μm ）；メタノールバブルポイント法により測定した。

【0048】・空隙率（%）；島津製作所（株）製水銀圧入式ポアサイザー9310型を用い測定した。

【0049】・水の透過量；微多孔性中空糸膜10本を束ねて中空糸膜開口部分をエポキシ樹脂で固め、モジュールを作製した。樹脂包埋部を除く中空糸有効長は15cmとした。水の透水性能測定に際し、HLBが21のノニオン系界面活性剤のエタノール2%溶液にモジュールを浸漬処理した後、1atmの上水をかけ、中空糸膜の壁面を通過する水の量を求めた。膜面積は（外径+内径）/2ベースとした。最初に透水性試験を3分間行なったときの値を初期透水量とし、上水4トン/㎡を透水させた後の値を4トン透水量として表に示した。なお、透水性試験に用いた上水は、山口県徳山市の水道水に1, 1, 1-トリクロロエタン（和光純薬）を1ppmおよび30ppm添加調合して得た水である。

【0050】・トリハロメタンの濃度；厚生省令第69号「水質基準に関する省令」に定める方法（JIS K 0125の51）に基づきイオンクロマトグラフを用いて測定した。

【0051】・成膜性；未延伸の中空糸膜を目視及び手でさわって観察し次の判定基準で判定した。

20 【0052】良好；厚さむら、表面凹凸がない状態。

【0053】やや良好；厚さむら、又は表面凹凸の一方が微少ある状態。

【0054】不良；厚さむらがあり、表面に凹凸がある状態。

【0055】・延伸性；未延伸中空糸膜を該中空糸の長手方向に延伸する際の延伸状態で判定した。

【0056】良好；切断、破れが生ぜず、延伸が均一に行なわれている状態。

30 【0057】やや良好；延伸が出来ても一部にごく微小の未延伸部が存在する状態。

【0058】不良；切断、破れが生じやすく、延伸が均一に出来ない状態。

実施例1～13、及び比較例1～16

表1及び表2に示すような樹脂、無機充填剤粒子、合成樹脂充填剤粒子、イオン交換体、表面処理剤、分散剤よりなる組成物をスーパーミキサーで5分間混合した後、二軸押出機により220℃でストランド状に押し出し、ベレット状に切断した。

40 【0059】なお、無機充填剤粒子は、3重量%のシリコーンオイルを添加し、スーパーミキサーで1500rpm、3分間高速攪拌後、200℃で2時間熱処理して表面処理したものを用いた。

【0060】得られたベレットを、スクリーン径20mmφ、L/D=2.2の押出機に取付けた直径0.7mmの二重管構造を有する中空糸製造用ノズルより220℃で押し出し、約20℃の水が循環する水槽に投入して冷却せしめ、10～50m/分で引取り未延伸中空糸状物を得た。

50 【0061】この未延伸中空糸状物を、回転速度の異なる

る2対のネルソンロール間で120℃にて延伸倍率5倍に一軸延伸し、外径が500 μ mで膜厚が100 μ mの微多孔性中空糸膜を得た。得られた微多孔性中空糸膜の物性を表3及び表4に示した。

【0062】尚、使用した樹脂、無機充填剤粒子、合成樹脂充填剤粒子、イオン交換体、表面処理剤、分散剤は下記に示す商品を使用した。

【0063】ポリオレフィン

・ポリプロピレン；(株)トクヤマ製、PN-120(商品名)、密度0.91g/cm³、135℃のテトラリンで測定した極限粘度2.38dl/g、融点166℃。

【0064】・プロピレン-エチレン共重合体；(株)トクヤマ製、MS-624(商品名)、密度0.90g/cm³、135℃のテトラリンで測定した極限粘度2.28dl/g、融点163℃、エチレン含有量4.7重量%。

【0065】・ポリエチレン；三井石油化学工業(株)製、高密度ポリエチレン、ハイゼックス1300J(商品名)、メルトインデックス1.3g/10分。

【0066】無機充填剤粒子

・炭酸カルシウム；白石工業(株)製、ツネックスE(商品名)、平均粒子径0.5 μ m。

【0067】白石カルシウム(株)製、ビスコライトU(商品名)、平均粒子径0.09 μ m。

【0068】・タルク；日本ミストロン(株)製、850-JS(商品名)、平均粒子径0.9 μ m。

【0069】塩基性球状炭酸マグネシウム；(株)トクヤマ製、KT-115(商品名)、平均粒子径4 μ m。

【0070】合成樹脂充填剤粒子

・シリコーン樹脂(A)；東レシリコーン(株)製、トレフィルR-935(商品名)平均粒子径4 μ mの球状物、分散1.5。

【0071】・シリコーン樹脂(B)；東レシリコーン(株)製、トレフィルR-925(商品名)平均粒子径0.5 μ mの球状物、分散0.007。

【0072】・メチルメタクリル酸-ジビニルベンゼン共重合体；総研化学(株)製、MP3000(商品名)、平均粒子径0.4 μ mの球状物、分散0.007。

【0073】イオン交換体

・イオン交換繊維(A)；(株)ニチビ製スルホン基型イオン交換繊維、IEF SC-3025(商品名)、繊維径10 μ m、平均繊維長さ250 μ m、イオン交換容量3.1meq/g。

【0074】・イオン交換繊維(B)；(株)ニチビ製ス

ルホン基型イオン交換繊維、IEF SC-3050(商品名)、繊維径20 μ m、平均繊維長さ500 μ m、イオン交換容量3.1meq/g。

【0075】・イオン交換繊維(C)；(株)ニチビ製スルホン基型イオン交換繊維、IEF SC-3080(商品名)、繊維径25 μ m、平均繊維長さ800 μ m、イオン交換容量3.1meq/g。

【0076】・イオン交換繊維(D)；繊維径20 μ mのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体繊維を濃H₂SO₄のルイス酸触媒下にクロロメチルエーテルでクロロメチル化後、ジメチルアミンで2級アミノ化した試作品を、液体窒素存在下に6500rpm、3分間攪拌粉碎器にかけて得た。繊維径20 μ m、平均繊維長さ250 μ m、イオン交換容量4.0meq/g。

【0077】・イオン交換繊維(E)；繊維径20 μ mのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体繊維を濃H₂SO₄/クロロスルホン酸混合液に1時間浸漬してスルホン化した試作品を、液体窒素存在下に6500rpm、1分間攪拌粉碎器にかけて得た。繊維径20 μ m、平均繊維長さ3000 μ m、イオン交換容量5.5meq/g。

【0078】・イオン交換繊維(F)；繊維径20 μ mのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体繊維を濃H₂SO₄/クロロスルホン酸混合液に1時間浸漬してスルホン化した試作品を、液体窒素存在下に6500rpm5分間攪拌粉碎器にかけて得た。繊維径20 μ m、平均繊維長さ100 μ m、イオン交換容量5.5meq/g。

【0079】・球状イオン交換樹脂粒子(A)；関東化学(株)製、*リソ77-0A-KC(商品名)、スルホン基型の球状陽イオン交換体、平均粒子径4 μ m、イオン交換容量3.4meq/g。

【0080】・球状イオン交換樹脂粒子(B)；関東化学(株)製、*リソ77-CH-NA(商品名)、スルホン基型の球状陽イオン交換体、平均粒子径10 μ m、イオン交換容量3.4meq/g。

【0081】表面処理剤

・シリコーンオイル；東レ・ダウコーニング(株)製、SH-200(商品名)、分子量10,000、化学構造：ポリジメチルシロキサン(OSi(CH₃)₂O)。分散剤；日本曹達(株)製、末端OH化ポリブタジエン、GI-1000(商品名)。

【0082】

【表1】

表 1

No.	ポリオレフィン		無機充填剤粒子			表面処理剤の添加量 ¹⁾	イオン交換体		分散剤の添加量 ²⁾
	種類	量 (重量%)	種類	平均粒径 (μm)	量 (重量%)		種類	量 (重量%)	
実施例 1	ポリプロピレン	20	炭酸カルシウム	0.09	76	3	イオン交換体(A)	4	2
" 2	"	"	"	0.5	76	"	イオン交換体(B)	4	"
" 3	"	"	"	"	78	"	イオン交換体(C)	2	"
" 4	"	"	"	"	72	"	イオン交換体(D)	8	"
比較例 1	"	"	"	"	65	"	イオン交換体(A)	15	"
" 2	"	"	"	"	80	"	—	0	"
" 3	"	"	"	"	78.8	"	イオン交換体(A)	0.2	"
実施例 5	ポリエチレン	40	"	"	56	"	イオン交換体(D)	4	"
" 6	ポリプロピレン	60	タルク	0.9	38	"	"	2	"
" 7	ポリプロピレン	20	炭酸カルシウム	4	72	"	イオン交換体(A)	8	"
比較例 4	"	10	炭酸カルシウム	0.5	89	"	イオン交換体(E)	1	"
" 5	"	90	"	"	5	"	イオン交換体(F)	5	"
" 6	"	20	"	"	72	"	珪酸イオン交換体(A)	8	"
" 7	"	"	"	"	"	"	珪酸イオン交換体(B)	"	"
" 8	"	"	"	"	77	"	"	3	"

*1) 無機充填剤粒子に対する重量%

*2) ポリオレフィン、無機充填剤粒子及びイオン交換体の合計量100重量部に対する重量部

【0083】

【表2】

表 2

No.	ポリオレフィン		合成樹脂充填剤粒子			イオン交換体		分散剤の添加量 [*] 1
	種類	量 (重量%)	種類	平均粒径 (μm)	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	
実施例 8	ポリプロピレン	35	シリコーン樹脂(B)	0.5	61	イオン交換体(A)	4	2
" 9	"	"	"	"	63	イオン交換体(B)	2	"
" 10	"	"	"	"	57	イオン交換体(C)	8	"
比較例 9	"	"	"	"	45	イオン交換体(D)	15	"
" 10	"	"	"	"	65	—	0	"
" 11	"	"	"	"	64.8	イオン交換体(A)	0.2	"
実施例 11	ポリエチレン	40	"	"	56	イオン交換体(D)	4	"
" 12	プロピレン-エチレン共重合体	60	メタクリル系ジビニルモノマー共重合体	0.4	38	"	2	"
" 13	ポリプロピレン	35	シリコーン樹脂(A)	4	57	イオン交換体(A)	8	"
比較例 12	"	10	シリコーン樹脂(B)	0.5	89	イオン交換体(E)	1	"
" 13	"	90	"	"	5	イオン交換体(F)	5	"
" 14	"	35	"	"	57	イオン交換体(F)	8	"
" 15	"	"	"	"	"	イオン交換体(F)	"	"
" 16	"	"	"	"	62	"	3	"

*1) ポリオレフィン、合成樹脂充填剤粒子及びイオン交換体の合計量100重量部に対する重量部

【0084】

【表3】

表 3

No.	成膜性	系統性	最大 膜厚 (μ)	成膜率 (%)	膜厚 ($1/\text{分} \cdot \text{cm}^2$ $\cdot \text{atm}$)	4トン処理時 の溶分量 ($1/\text{分} \cdot \text{cm}^2$ $\cdot \text{atm}$)	トリクロタン1ppmの溶媒を使用した場合			トリクロタン30ppmの溶媒を使用した場合		
							初期溶媒中の トリクロタンの濃度 (ppm)	4トン処理時の トリクロタンの濃度 (ppm)	初期溶媒中の トリクロタンの濃度 (ppm)	4トン処理時の トリクロタンの濃度 (ppm)	初期溶媒中の トリクロタンの濃度 (ppm)	4トン処理時の トリクロタンの濃度 (ppm)
実施例 1	良好	良好	0.6	73	48	17	0.1以下	0.1以下	9	9	14	14
" 2	"	"	0.62	72	47	16	"	"	10	10	14	14
" 3	"	"	0.62	74	47	16	"	"	7	7	12	12
" 4	仲断	"	0.84	62	46	16	"	"	9	9	15	15
比較例 1	不良	不良	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 2	良好	良好	0.62	76	48	17	1	1	30	30	30	30
" 3	"	"	0.62	72	47	16	0.9	1	29	29	30	30
実施例 5	"	"	0.3	50	28	4	0.1以下	0.1以下	10	10	15	15
" 6	"	"	0.8	39	33	11	"	"	11	11	15	15
" 7	仲断	仲断	2.6	54	60	10	"	0.4	15	15	18	18
比較例 4	出来ず	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 5	良好	良好	0.15	19	9	0.8	0.1以下	0.2	10	10	15	15
" 6	仲断	仲断	4.0	37	40	12	"	"	13	13	21	21
" 7	仲断	不良	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 8	"	仲断	3.8	40	40	14	0.1以下	0.4	16	16	26	26

[0085]

[表4]

表 4

No.	成膜性	延伸性	最大 延伸率 (%)	透過率 (%)	透過量 ($1/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ $\cdot\text{atm}$)	4トン地盤時 の透過量 ($1/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ $\cdot\text{atm}$)	トリハロメタン1ppmの原液を使用した場合		トリハロメタン30ppmの原液を使用した場合	
							初期透過時の トリハロメタンの濃度 (ppm)	4トン地盤時の トリハロメタンの濃度 (ppm)	初期透過時の トリハロメタンの濃度 (ppm)	4トン地盤時の トリハロメタンの濃度 (ppm)
実施例 8	良好	良好	0.62	68	29	14	0.1以下	0.1以下	8	13
" 9	"	"	0.62	72	30	15	"	"	10	14
" 10	やや良	"	0.8	51	28	13	"	"	8	12
比較例 9	不良	不良	—	—	—	—	—	—	—	—
" 10	良好	良好	0.62	64	33	16	1	1	30	30
" 11	"	"	0.62	58	32	15	0.9	1	29	30
実施例 11	"	"	0.3	58	18	3	0.1以下	0.1以下	11	14
" 12	"	"	0.22	47	12	2	"	"	14	15
" 13	やや良	やや良	2.6	41	50	12	"	0.4	13	18
比較例 12	出来ず	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 13	良好	良好	0.14	18	8	1	0.1以下	0.6	18	23
" 14	やや良	やや良	3.8	38	22	9	"	"	13	25
" 15	やや良	不良	—	—	—	—	—	—	—	—
" 16	"	やや良	3.6	39	25	10	0.1以下	1.1	22	28